

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

G03F 7/004

G03F 7/039

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99800497.9

[43]公开日 2000年8月16日

[11]公开号 CN 1263612A

[22]申请日 1999.4.5 [21]申请号 99800497.9

[30]优先权

[32]1998.4.8 [33]JP [31]095680/1998

[86]国际申请 PCT/JP99/01791 1999.4.5

[87]国际公布 WO99/53377 日 1999.10.21

[85]进入国家阶段日期 1999.12.7

[71]申请人 克拉瑞特国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

[72]发明人 木下义章 船户觉 山口优子

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 化学增强的抗蚀剂组合物

[57]摘要

本发明公开了一种化学增强的抗蚀剂组合物,其显示出高敏感性、高分辨率、优异的加工适应性和优异的加工稳定性,其可形成优良的图案轮廓,适用于作为在生产集成电路元件中进行精细加工的材料。这种化学增强的抗蚀剂组合物包含至少(a)一种含有在酸存在下能够释放出来的取代基的有机材料和(b)能够通过辐射曝光产酸的化合物(产酸剂),包含至少一种锡盐化合物和至少一种砷化合物和/或磷酸酯化合物。这种化学增强的抗蚀剂组合物优选还包含一种碱性化合物。

ISSN 1000-8427 4

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种化学增强的抗蚀剂组合物，其包含一种具有在酸存在下能够放出取代基的有机材料和一种能够通过辐射曝光产酸的化合物，由于通过辐射曝光产生的酸的催化作用，组合物在辐射曝光的区域中对碱显影剂溶液的溶解性得到改变以形成图案，

其中，通过辐射曝光能够产酸的化合物包含至少一种镧盐化合物和至少一种砷化合物和/或磺酸酯化合物。

2. 根据权利要求 1 的化学增强的抗蚀剂组合物，其特征在于，该组合物还包含至少一种碱性化合物，其选自钨化合物、碘镧化合物和铵化合物。

3. 根据权利要求 1 的化学增强的抗蚀剂组合物，其特征在于，具有在酸存在下能够放出取代基的有机材料为由在酸存在下能够放出的取代基保护的碱不溶性树脂或轻微碱溶性树脂。

4. 根据权利要求 1 的化学增强的抗蚀剂组合物，其特征在于，化学增强的抗蚀剂组合物包含一种具有如下性质的化合物，所述性质如控制具有在酸存在下能够放出取代基的有机材料的碱溶解性，并且该化合物在酸存在下分解而减少或失去控制树脂碱溶解性的作用。

5. 根据权利要求 1 的化学增强的抗蚀剂组合物，其特征在于，以 100 重量份用在酸存在下能够释放出来的取代基保护的有机材料计，该组合物包含 0.1~5 重量份的镧盐化合物、0.5~10 重量份的砷化合物和/或磺酸酯化合物。

6. 根据权利要求 1 的化学增强的抗蚀剂组合物，其特征在于，以 100 重量份用在酸存在下能够释放出来的取代基保护的有

机材料计，该组合物包含 0.05~10 重量份的碱性化合物。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的化学增强的抗蚀剂组合物，其特征在于，镧盐化合物至少选自三氟甲磺酸三苯基铈、丙三苯基铈、六氟甲磺酸三苯基铈和三氟甲磺酸二苯基碘镧，砷化合物至少选自双环己基磺酰基重氮甲烷、双苯基磺酰基重氮甲烷、双环己基磺酰基甲烷和双苯基磺酰基甲烷，磺酸酯化合物至少选自焦樟酚三三氟甲磺酸酯和苯偶姻甲苯磺酸酯。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的化学增强的抗蚀剂组合物，其特征在于，砷化合物为双环己基磺酰基重氮甲烷。

# 说明书

## 化学增强的抗蚀剂组合物

### 发明领域

本发明涉及一种用于生产集成电路元件等的化学增强的抗蚀剂组合物。更具体地说，本发明涉及一种对射线如紫外线、远紫外线、电子束、X射线等敏感的化学增强的抗蚀剂组合物，其可得到具有高敏感性和高分辨率的优异图案轮廓。

### 发明背景

在精细加工技术如生产集成电路元件的领域中，随着集成程度的增加，人们一直希望能得到显示出高分辨率的辐射敏感性抗蚀剂材料。近年来，也对亚四分之一微米级的图案规则提出了要求。为了完成这一要求，用于进行精细加工特别是照相平版印刷术的曝光设备须备有能够发出较短波长光的光源。即，光源从 g-线(436nm)和 i-线(365nm)改变为 KrF 受激准分子激光(246nm, 远紫外区域)和 ArF 受激准分子激光(193nm, 也在远紫外区域)。就适用于在这种短波长下曝光而形成抗蚀剂图案的辐射敏感性抗蚀剂材料而言，业已开发出了化学增强的抗蚀剂，其可用少量的光吸收来产生图像，该抗蚀剂显示出高敏感性，已报导了多种此类抗蚀剂。化学增强的抗蚀剂为通过曝光时产生酸而给出图案的一类抗蚀剂，基于它们在抗蚀剂涂层中的催化活性，酸再引起化学反应(例如，改变极性、化学键断裂、交联反应等)，使得碱显影剂溶液在曝光辐射区域的溶解性发生变化。这种化学

增强的抗蚀剂材料例如为公知的由 Ito 等所给出的化学增强的抗蚀剂材料，包括羟基苯乙烯聚合物，其中，部分酚性羟基被叔丁氧羰基(t-BOC)保护起来，以及一种能够产生酸的化合物，如六氟锑酸三苯基铈[H. Ito 和 C.G. Wilson, Polym. Eng. Sci., vol. 23, 1012 (1983)]。在抗蚀剂材料中，通过曝光在曝光区域产生酸，这种酸在曝光后的作用是在例如大于 50 °C 下烘烤(后曝光烘烤; PEB)时除去和放出叔丁氧羰基(t-BOC)，从而产生能够溶解于碱显影剂溶液的羟基苯乙烯。如果在曝光期间即使产生少量的酸，那么通过催化链反应也可消除几个叔丁氧羰基基团。这种消除或放出反应催化进行，因而，化学增强的抗蚀剂材料在远紫外线中曝光时可显示出高敏感性。而就化学增强的抗蚀剂材料而言，人们已尝试了各种在有机合成领域中公知的保护性基团，并且在 Ito 等报导叔丁氧羰基之后，已报导获得了正性远紫外线光致抗蚀剂。

目前公知的正性抗蚀剂组合物中，组合物包含(a)一种碱不溶性或轻微碱可溶性树脂，其通过可经酸除去和放出的基团(以后称之为“可酸解的基团”)保护，当可酸分解的基团被放出后其将变成碱溶性的化合物(以后称之为“含有可酸解基团的树脂”); (b)一种能够在辐射曝光时产酸的化合物(以后称之为“产酸剂”)，并且，选择性地，含有一种辅助成份(c)一种控制含有可酸解基团的树脂(a)碱溶性的化合物，该化合物在酸存在下分解以减少或失去包含可酸解基团的树脂控制碱溶解性的作用(以后称之为“溶解抑制剂”)。

作为用于化学增强的抗蚀剂组合物中的产酸剂，目前公知的有鎔盐化合物、砷化合物和磺酸酯化合物等。鎔盐化合物具有很强的抑制抗蚀剂涂层溶解的能力，从而辐射敏感材料未曝光

部分显示出对显影剂溶液较小的溶解性能，虽然它们在曝光后产生相对较强的酸。因而，包含镧盐化合物的化学增强的抗蚀剂可提供具有高分辨率的抗蚀剂图案。另一方面，其也存在一些不足，包括在显影的抗蚀剂图案上可能会形成驻波，并且，在某些加工气氛下，还会在抗蚀剂层表面上生成不溶性层，这造成被称为 T-顶(T-top)的突出轮廓。进而，镧盐化合物的缺陷还在于，其在抗蚀剂溶剂中的溶解性较差，以至于其在抗蚀剂中的添加量有限。此外，砷化合物和磺酸酯化合物显示出在抗蚀剂溶剂中的高溶解性，但它们抑制抗蚀剂涂层溶解进入显影剂溶液中的能力较弱，而曝光后分解产物的溶解性优于镧盐化合物。因此，与镧盐化合物相比，砷化合物和磺酸酯化合物能够在相反的性能方面有增加，并且，会在显影后的抗蚀剂图案上形成少量驻波。另外，由于砷化合物和磺酸酯化合物产生的酸相对较弱，从环境污染的角度出发，它们也是优选采用的。但是，它们的缺点是，由于它们的高溶解性，在分隔图案区域中线宽和在密集图案区域中线宽间的尺寸差别较大。

如上所述，因抗蚀剂材料对紫外线、远紫外线、电子束、X射线等敏感，各种化学增强的抗蚀剂组合物是公知的，并且用于抗蚀剂中的各种产酸剂也是公知的。但是，所有的产酸剂均存在若干缺点，还不能显示出满意的结果。

本发明的目的是提供一种形成不具有上述缺陷的图案的方法。

即，本发明的目的是提供一种显示出高敏感性、高分辨率的化学增强的抗蚀剂组合物，其显示出优异的加工适应性和加工稳定性，并且与加工条件无关，并能够形成具有优良图案轮廓的抗蚀剂图像。

Trial	Control (○)	MCI (●)	AD (□)
1	85	75	65
2	82	72	62
3	78	68	58
4	76	66	56
5	75	65	55

即，本发明的主题是一种化学增强的抗蚀剂组合物，其包含一种具有在酸存在下能够放出取代基的有机材料和一种能够通过辐射曝光产酸的化合物，由于通过辐射曝光产生的酸的催化作用，组合物在辐射曝光的区域中对碱显影剂溶液的溶解性得到改变以形成图案，所述通过辐射曝光能够产酸的化合物包含至少一种鎔盐化合物和砒化合物和/或磺酸酯化合物中的至少一种。

因此，本发明包含三个实施方案，即，方案一包含：作为产酸剂的至少一种鎇盐化合物和至少一种砒化合物；方案二包含：至少一种鎇盐化合物和至少一种砒化合物；方案三包含：至少一种鎇盐化合物，至少一种砒化合物和至少一种磺酸酯化合物。作为鎇盐化合物，砒化合物和磺酸酯化合物，可采用任一种用作产酸剂的化合物。

- 4 -

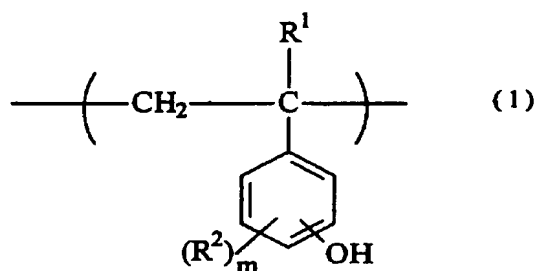
及选择性辅助溶解抑制剂组合使用。

这些构成抗蚀剂组合物的组份将在下面详细描述。

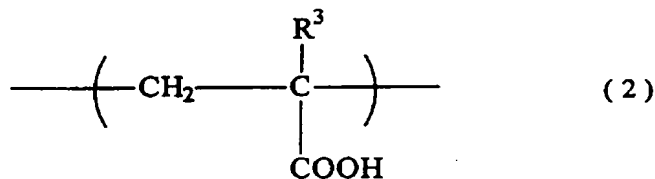
### 包含可酸解基团的树脂

用于本发明中的包含可酸解基团的树脂是按如下方法制备的碱不溶性或轻微碱溶性树脂：通过向含有显示出对碱性显影剂溶液亲合性的官能团的碱溶性聚合物添加在酸存在下能够放出的取代基(可酸解基团)，所述官能团如酚性羟基基团、羧基基团等。

作为碱溶性聚合物的实例，可表示为具有下式 1 或 2 所示重复单元的乙烯基聚合物，酚树脂如酚醛清漆树脂等。



其中， $\text{R}^1$  表示氢原子或烷基， $\text{R}^2$  表示烷基， $m$  为 0，或 1~4 的整数。



其中， $\text{R}^3$  表示氢原子或烷基。

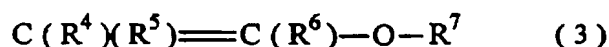
包含上述式 1 重复单元的聚合物的实例包括：聚(羟基苯乙



烯), 聚(羟基- $\alpha$ -甲基苯乙烯), 聚(羟甲基苯乙烯)等, 包含上述式 2 重复单元的聚合物的实例包括: 丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物或共聚物。

另一方面, 用于添加可酸解基团的化合物的实例包括: 乙烯基醚化合物和碳酸二烷基酯。

乙烯基醚化合物的实例包括, 例如, 由式 3 表示的化合物:



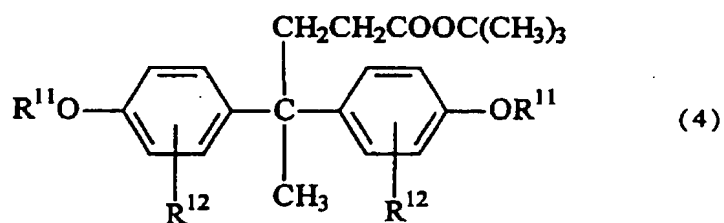
其中,  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  独立地表示氢原子或具有 1~6 个碳原子的直链、支链、环状或含杂原子的环烷基,  $R^7$  表示具有 1~10 个碳原子的直链、支链、环状或含杂原子的环烷基或可被卤原子取代的芳烷基, 烷氧基, 芳烷氧基羰基或烷基羰基氨基。

由式 3 表示的化合物的实例包括异丙烯基甲基醚、3,4-二氢-2H-吡喃、丁二醇-1,4-二乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚等。

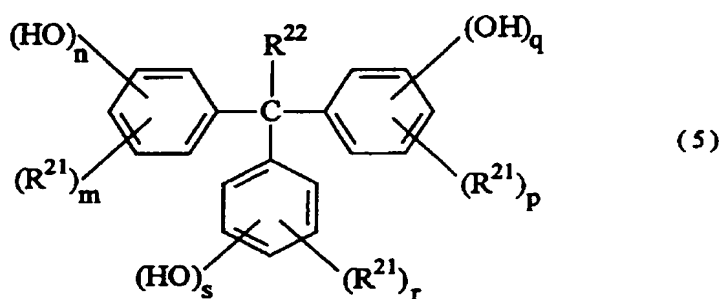
碳酸二烷基酯的具体实例包括碳酸二叔丁基酯等。碱溶性聚合物和可酸解基团分别可单独使用或以两种或多种的组合使用。

### 溶解抑制剂

溶解抑制剂为那些自身含有可酸解保护基团的物质, 其能控制在碱性显影剂溶液中含可酸解基团的树脂的溶解性质, 在酸存在下被分解后, 加速了包含可酸解基团的树脂的溶解, 其也可被分解而使树脂成碱溶性。溶解抑制剂的典型实例包括: 二丁氧羰基双酚 A、二丁氧羰基双酚 F、4-叔丁氧羰基苯基、胆酸叔丁酯、脱氧胆酸叔丁酯和由下式 4 表示的二酚酸叔丁酯衍生物, 或者由下式 5 表示的化合物。



其中,  $\text{R}^{11}$  表示能在酸性条件下易于消除的保护基,  $\text{R}^{12}$  表示氢原子、低级烷基或低级烷氧基。



其中,  $\text{R}^{21}$  表示氢原子、具有 4 个或少于 4 个碳原子的烷基、苯基、萘基、或  $-(\text{CH}_2)_x-\text{COOZ}$  基团, 当存在两个  $\text{R}^{21}$  时,  $\text{R}^{21}$  可相同或不同,  $\text{Z}$  表示烷氧基烷基、环醚基团、乙烯基氧基烷基或叔烷氧羰基烷基, 当存在两个或多个  $\text{Z}$  时,  $\text{Z}$  可相同或不同,  $x$  为 0~4 的整数,  $\text{R}^{22}$  表示氢原子、具有 6 个或小于 6 个碳原子的烷基、苯基、萘基、或  $-(\text{CH}_2)_x-\text{COOZ}$  基团(其中,  $x$  和  $\text{Z}$  与上述定义相同),  $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  和  $s$  为 0 或大于 0 的整数, 并且  $m+n \leq 5$ ,  $p+q \leq 5$ ,  $r+s \leq 5$  和  $n+q+s \geq 1$ 。

由上式 4 或 5 表示的化合物的典型实例包括: 双(4-叔丁氧羰基甲氧基-2,5-二甲基苯基)甲基-4-叔丁氧羰基甲氧基苯等。

至于包含可酸分解基团的树脂与溶解抑制剂的比例, 每采

用 10 重量份的包含可酸分解基团的树脂，优选采用 5~40 重量份的溶解抑制剂。

### 产酸剂

#### (鎔盐化合物)

就本发明采用的用作产酸剂的鎔盐化合物而言，可以采用任一种公知的在辐射时会产酸的化合物。例如，可提及铊盐化合物、碘鎔盐化合物、磷鎔盐化合物、重氮盐化合物、吡啶鎔盐化合物等。这些鎔盐化合物中，优选铊盐化合物和碘鎔盐化合物，特别优选铊盐化合物。

用于本发明的铊盐化合物和碘鎔盐化合物的实例如下：

#### (i) 铊盐化合物

甲磺酸三苯基铊、三氟甲磺酸三苯基铊、丙酸三苯基铊、六氟丙磺酸三苯基铊、九氟丁磺酸三苯基铊、苯磺酸三苯基铊、4-甲基苯磺酸三苯基铊、4-甲氧基苯磺酸三苯基铊、对氯苯磺酸三苯基铊、樟脑磺酸三苯基铊、三氟甲磺酸 4-甲基苯基-二苯基铊、三氟甲磺酸双(4-甲基苯基)-苯基铊、三氟甲磺酸三-4-甲基苯基铊、三氟甲磺酸 4-叔丁基苯基-二苯基铊、三氟甲磺酸 4-甲氧基苯基-二苯基铊、三氟甲磺酸 2,4,6-三甲苯基-二苯基铊、三氟甲磺酸 4-氯苯基-二苯基铊、三氟甲磺酸双-(4-氯苯基)-苯基铊、三氟甲磺酸三-(4-氯苯基)铊、六氟丙磺酸 4-甲基苯基-二苯基铊、六氟丙磺酸双(4-甲基苯基)苯基铊、六氟丙磺酸三-4-甲基苯基铊、六氟丙磺酸 4-叔丁基苯基-二苯基铊、六氟丙磺酸 4-甲氧基苯基-二苯基铊、六氟丙磺酸 2,4,6-三甲苯基-二苯基铊、六氟丙磺酸 4-氯苯基-二苯基铊、六氟丙磺酸双-(4-氯苯基)-苯基铊、六氟丙磺酸三-(4-氯苯基)铊、苯磺酸三苯基铊等。

## (ii) 碘鎔盐化合物

三氟甲磺酸二苯基碘鎔、六氟丙磺酸二苯基碘鎔、对-4-甲基苯磺酸二苯基碘鎔、三氟甲磺酸双-(对叔丁基苯基)碘鎔、六氟丙磺酸双-(对叔丁基苯基)碘鎔、三氟甲磺酸双-(对环己基苯基)碘鎔、六氟丙磺酸双(对环己基苯基)碘鎔、苊磺酸二苯基碘鎔、十二烷基苯磺酸二苯基碘鎔等。

上述硫化合物和碘鎔化合物中，优选三氟甲磺酸三苯基硫、丙酸三苯基硫、六氟甲磺酸三苯基硫和三氟甲磺酸二苯基碘鎔。

## (砜化合物)

砜化合物例如可以是 $\beta$ -酮基砜、 $\beta$ -磺酰基砜和其 $\alpha$ -重氮化合物。这些砜化合物的具体实例如下：

(i) 双磺酰基甲烷，如甲苯磺酰基对甲苯磺酰基甲烷、双(苯基磺酰基)甲烷、双(4-甲基苯基磺酰基)甲烷、双(3-甲基苯基磺酰基)甲烷、双(4-乙基苯基磺酰基)甲烷、双(2,4-二甲基苯基磺酰基)甲烷、双(4-叔丁基苯基磺酰基)甲烷、双(4-甲氧基苯基磺酰基)甲烷、双(4-氟苯基磺酰基)甲烷、双(4-氯苯基磺酰基)甲烷、双(4-溴苯基磺酰基)甲烷、双环己基磺酰基甲烷等；

(ii) 双磺酰基重氮甲烷，如双(异丙基磺酰基)重氮甲烷、双(叔丁基磺酰基)重氮甲烷、双(仲丁基磺酰基)重氮甲烷、双(环戊基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、环己基磺酰基乙基磺酰基重氮甲烷、环己基磺酰基叔丁基磺酰基重氮甲烷、甲基磺酰基对甲苯磺酰基重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-甲基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(3-甲基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-乙基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-叔丁基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-甲氧基苯基磺酰基)

基)重氮甲烷、双(4-氟苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-氯苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-溴苯基磺酰基)重氮甲烷等;

(iii) 磺酰基羰基重氮甲烷, 如环己基磺酰基环己基羰基重氮甲烷、1-重氮基-1-环己基磺酰基-3,3-二甲基-2-丁酮、1-重氮基-1-(1,1-二甲基乙基磺酰基)-3,3-二甲基丁酮、1-乙酰基-1-(1-甲基乙基磺酰基)重氮甲烷、1-重氮基-1-甲基磺酰基 4-苯基-2-丁酮、对甲苯磺酰基环己基羰基重氮甲烷、1-重氮基-1-(4-甲基苯基磺酰基)-3,3-二甲基-2-丁酮、苯基磺酰基苯基羰基重氮甲烷、1-重氮基-1-苯基磺酰基-3,3-二甲基-2-丁酮、1-重氮基-(4-甲基苯基磺酰基)-3-甲基-2-丁酮、2-重氮基-2-(4-甲基苯基磺酰基)环己基乙酸酯、2-重氮基-2-苯基磺酰基叔丁基乙酸酯、2-重氮基-2-甲基磺酰基异丙基乙酸酯、2-重氮基-2-苯基磺酰基叔丁基乙酸酯、2-重氮基-2-(4-甲基苯基磺酰基)叔丁基乙酸酯等; 和

(iv) 磺酰基羰基烷烃, 如 2-甲基-2-(4-甲基苯基磺酰基)苯基·乙基酮, 2-环己基羰基-2-(4-甲基苯基磺酰基)丙烷, 2-甲磺酰基-2-甲基-4-甲基硫代苯基·乙基酮, 2,4-二甲基-2-(4-甲基苯基磺酰基)戊-3-酮等。

在这些代表性化合物中, 特别优选的化合物是: 双环己基磺酰基重氮甲烷, 双苯基磺酰基重氮甲烷, 双环己基磺酰基甲烷, 双苯基磺酰基甲烷等。

#### (磺酸酯化合物)

磺酸酯化合物可以是: 烷基磺酸酯、卤代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、亚氨基磺酸酯等。磺酸酯化合物的实例为:

(i) 硝基苄基磺酸酯, 如 2-硝基苄基对甲苯磺酸酯、2,4-二硝基苄基对甲苯磺酸酯、2,6-二硝基苄基对甲苯磺酸酯、2,6-

1990

(iii) 苯偶姻磺酸酯，如苯偶姻甲苯磺酸酯、苯偶姻甲磺酸酯等：和

(v) N-磺酰氧基酰亚胺，如 N-樟脑磺酰氧基萘二甲酰亚胺、N-三氟甲烷磺酰氧基萘二甲酰亚胺和三氟甲磺酰基二环-(2,2,1)-庚-5-烯-2,3-甲酰亚胺(carboxyimide)等。

只要能够达到本发明的目的，上述鎘盐化合物、砷化合物和磺酸酯化合物在化学增强的抗蚀剂材料中的含量可为任一种含量。但是，通常，以 100 重量份包含于化学增强的抗蚀剂材料中的并具有在酸存在下能够释放出来的取代基的有机材料计，上

述鎔盐化合物、砒化合物和磺酸酯化合物的用量分别为 0.5~10 重量份、1~10 重量份和 1~10 重量份。应使鎔盐化合物和砒化合物和/或磺酸酯化合物的混合比为，以 100 重量份具有在酸存在下能够释放出来的取代基的有机材料计，鎔盐化合物为 0.1~5 重量份，而砒化合物和磺酸酯化合物两者的总重量为 0.5~10 重量份，更优选鎔盐化合物为 0.5~2 重量份。至于砒化合物和磺酸酯化合物更优选的含量范围，那些能够高效产酸的砒化合物和磺酸酯化合物的用量为 0.5~5 重量份，而那些仅能低效产酸的砒化合物和磺酸酯化合物的用量为 3~10 重量份。此外，当仅采用砒化合物或磺酸酯化合物时，所述“两者总重”是指一种化合物的量。如果鎔盐化合物的含量小于 0.1 重量份，则组合使用鎔盐化合物与砒化合物和/或磺酸酯化合物将不能提供有效作用，例如，在分隔图案区域中线宽和在密集图案区域中线宽间的尺寸差别会变大。另一方面，如果鎔盐化合物的含量超过 5 重量份，则几乎达不到组合使用的作用，例如，形成的图案的截面将给出 T 顶形轮廓并变成锥形，或者当达到组合使用的某些作用时，将会导致其它的缺陷，如在显影后形成浮渣。如果砒化合物和磺酸酯化合物的含量低于 0.5 重量份，则几乎达不到与鎔盐化合物的组合使用的作用，例如，形成严重的驻波。另一方面，如果含量超过 10 重量份，则会导致诸如下述的缺陷：在分隔图案区域中线宽和在密集图案区域中线宽间的尺寸差别会变大，形成的图案的截面变成锥形。当通过使鎔盐化合物与砒化合物和/或磺酸酯化合物组合使用获得某些作用时，也会导致其它的一些缺陷，如在显影后形成浮渣。当采用砒化合物和磺酸酯化合物的混合物时，其混合比(重量)优选 1:0.5 至 1:10。进而，就产酸剂的总量而言，以 100 重量份具有在酸存在下能够释放出来的取代基的有机材料

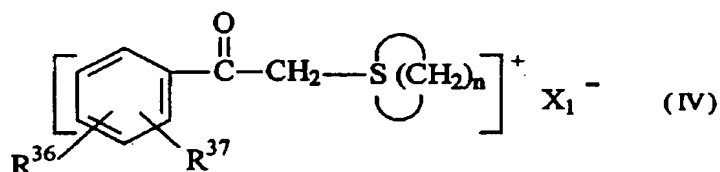
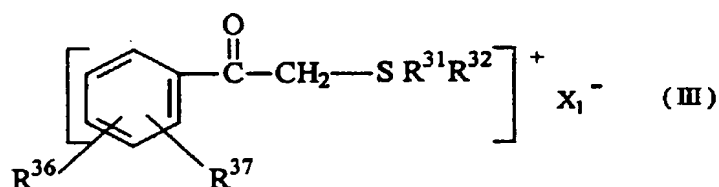
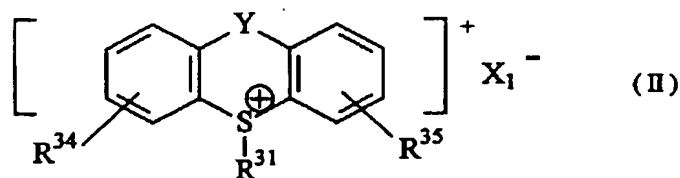
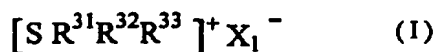
94-2000

按照本发明，通过采用鎇盐化合物和砒化合物和/或磺酸酯化合物组合，并采用最佳的用量，可除去产酸剂的缺陷，并且，获得的图案图像在未曝光区域具有强显影抑制作用，而在曝光区域则具有对显影剂很高的分辨率，从而形成具有优良轮廓的高分辨率的显影图案。

## 碱性化合物

作为碱性化合物，可以使用能够通过辐射而分解的辐射敏感的碱性化合物和辐射不敏感的碱性化合物中的任一种。当在形成图案后加工步骤采用各种延迟间隔方式进行时，碱性化合物的加入可用来抑制图案性能的变差，并且可防止在曝光区域产生的酸扩散进入未曝光区域，从而防止反差减小，因而，所述的碱性化合物是优选采用的。以 100 重量份含有能够在酸存在下释放出取代基来的有机材料计，碱性化合物的用量优选为 0.05~10 重量份。作为辐射反应性碱性化合物，可使用铈化合物和碘鎓化合物。优选由下述通式 I 至 IV 表示的那些化合物。



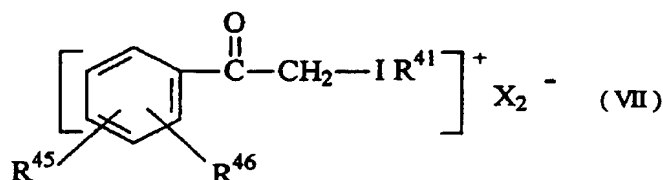
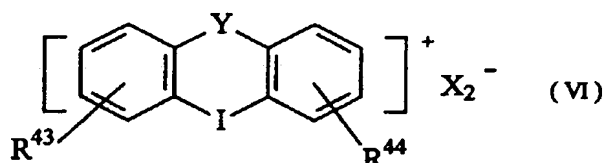
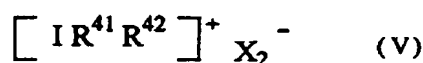


其中,  $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 和 $R^{33}$ 分别表示 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、芳基或杂环基, 或者被烷基单、二或三取代的芳基, 烷芳基、卤原子、烷氧基、苯氧基、硫酚基、苯基磺酰基或苯基亚磺酰基, Y表示 $(CH_2)_m$ (其中, m表示0或1)、O或S,  $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 和 $R^{37}$ 分别表示 $C_1$ - $C_4$ 烷基, 烷氧基或卤原子, n表示5或6,  $X_1$ 表示 $pK_B$ 值为-3至+5的碱性阴离子。

由以上通式 I-IV 表示的优选的硫化合物为如下所述, 其中,

$R^{31}$ 、 $R^{32}$  和  $R^{33}$  分别表示甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、苯基、联苯基、甲苯基、二甲苯基、氯苯基、溴苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、丙氧基苯基、丁氧基苯基、叔丁氧基苯基、苯氧基苯基、硫代苯氧基苯基、苯氧基苯基、硫代苯氧基苯基或苯基磺酰基苯基、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  和  $R^{37}$  分别表示  $C_1$ - $C_4$  烷基、甲氧基、乙氧基、氯或溴、 $X_1$  表示羟基、OR(其中, R 表示  $C_1$ - $C_4$  烷基)、OCOR' (其中, R' 表示  $C_1$ - $C_4$  烷基、芳基或烷芳基)、OCOO $\cdot$  或 OSOO $\cdot$ 。

另一方面, 作为碘鎓化合物, 优选由以下通式 V-VII 所示:



其中,  $R^{41}$  和  $R^{42}$  分别表示  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、芳基或杂环基, 或者被烷基单、二或三取代的芳基, 烷芳基、卤原子、烷氧基、苯氧基、磺酰基、苯基磺酰基或苯基亚磺酰基, Y 表示  $(CH_2)_m$  (其中, m 表示 0 或 1)、O 或 S,  $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$  和  $R^{46}$  分别表示  $C_1$ - $C_4$

1997

上述硫化合物和碘鎓化合物特别优选的实例为，氢氧化三苯基硫、乙酸三苯基硫、苯酚三苯基硫、氢氧化三-(4-甲基苯基)硫、乙酸三-(4-甲基苯基)硫、苯酚三-(4-甲基苯基)硫、氢氧化二苯基碘鎓、乙酸二苯基碘鎓、苯酚二苯基碘鎓、氢氧化双-(4-叔丁基苯基)碘鎓、乙酸双-(4-叔丁基苯基)碘鎓、苯酚双-(4-叔丁基苯基)碘鎓等。

$$[\text{NR}^{51}\text{R}^{52}\text{R}^{53}\text{R}^{54}] + \text{X}_3^- \quad (\text{VIII})$$

作为以上通式 VIII 表示的化合物, 其中, 优选使用如下的化合物: 其中,  $R^{51}$ - $R^{54}$  分别表示甲基、乙基、丙基、异丙基、丁

基、十二烷基、苯基或苄基， $X_3$ 表示羟基，OR(其中，R表示 $C_1$ - $C_4$ 烷基)、 $OCOR''$ (其中， $R''$ 表示 $C_1$ - $C_4$ 烷基或芳基)、 $OCOO^-$ 或 $OSOO^-$ ，特别优选四甲基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵。

在本发明中，除了上述的特定碱性化合物外，也可加入其它的碱性化合物。这些其它的碱性化合物的说明性实例为：(i)胺，如正己基胺、十二烷基胺、苯胺、二甲基苯胺、二苯基胺、三苯基胺、二氮杂二环辛烷、二氮杂二环十一烷等，(ii)碱性杂环化合物，如3-苯基吡啶、4-苯基吡啶、二甲基吡啶、2,6-二叔丁基吡啶等，和(iii)磺酰基酰肼，如4-甲基苯磺酰基酰肼、4,4'-氧双(苯磺酰基酰肼)、1,3-苯磺酰基酰肼等。这些其它的碱性化合物可单独使用或以两种或多种的组合使用。

在本发明中，产酸剂和碱性化合物优选具有相同的类型。例如，当两种化合物为钨化合物或碘翁化合物时，将可获得优良效果，包括在贮藏时期的敏感稳定性。

#### 其它添加剂

除了上述碱性化合物外，还可加入常规用于化学增强的抗蚀剂的选择性添加剂。例如，表面活性剂、光敏剂、光吸收剂、染料、颜料、有机羧酸、流平剂、稳定剂、低分子量化合物、增塑剂等。

表面活性剂显示出改善化学增强的抗蚀剂组合物的涂层性能、防止条纹和改善显影性能的作用。优选使用的表面活性剂的实例包括：聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯二醇二月桂酸酯、聚氧乙烯二醇二硬脂酸酯、乙二醇二硬脂酸酯及其含氟衍生物。这些表面活性剂的常规用量是，在化学增强的抗蚀剂

组合物中，每 100 重量份树脂组份为 2 重量份或更少。

光敏剂可为苯乙酮、二苯酮、茚、联乙酰、曙红、玫瑰红、蒽、芘、吩噻嗪等。

### 溶剂

作为溶剂，可采用能够溶解在化学增强抗蚀剂材料中以形成均匀辐射敏感材料涂层的任一种溶剂。溶剂的具体实例包括：乙二醇醚，如乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚和丙二醇单乙基醚；二醇醚乙酸酯，如乙二醇单乙基醚乙酸酯和丙二醇单乙基醚乙酸酯(PGMEA)；酯，如乳酸乙酯；酮，如丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮和环庚酮。此外，如有必要也可使用芳烃如甲苯和二甲苯。在某种情形下，也可使用乙腈、二甲基甲酰胺、二噁烷等。这些溶剂可以单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。在化学增强的抗蚀剂组合物中，固体组份的总含量优选为 5wt%~50wt%，更优选 10wt%~25wt%。

### 抗蚀剂图案的形成

采用本发明的化学增强的抗蚀剂组合物形成抗蚀剂图案的方法具体如下：首先，采用公知的涂敷方法如旋涂法、铸涂法、辊涂法等将本发明的化学增强的抗蚀剂组合物涂敷于基质如硅片上，将所涂敷的基质在加热板上于 60 °C~150 °C 下进行烘烤，例如烘烤 1~3 分钟，形成均匀的抗蚀剂涂层，其层厚度例如为 300nm~3000nm。然后，将这种抗蚀剂涂层进行辐射曝光，或者不采用屏蔽物以凸出所需的图案。用于进行曝光的辐射光可采用远紫外线、X射线、电子束等，这取决于所采用的产酸剂的种类。此外，也应选择辐射量以获得最佳的结果，其取决于化学增强的

抗蚀剂组合物的配方。例如，在使用远紫外线的时候，波长为248nm的KrF受激准分子激光用作曝光装置，抗蚀剂涂层在辐射量为 $1\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下进行曝光。如果需要的话，将曝光后的硅片在例如 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 下进行烘烤，然后按照浸渍法、喷雾法、桨式显影法等进行显影1~3分钟，采用的碱性显影剂溶液例如四甲基氢氧化铵(TMAH)的2.38wt%水溶液。

此外，作为碱显影剂溶液，通常不含金属离子的上述四甲基氢氧化铵水溶液用作优选的显影剂溶液。但是，其它碱化合物的水溶液也可采用，这些碱例如，氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水、乙胺、正丙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙基胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四乙基氢氧化铵、胆碱、吡咯或哌啶。这些碱化合物通常以1wt%~10wt%，优选2wt%~5wt%的浓度溶解，将形成的溶液用作显影剂溶液。显影剂溶液可进一步包含水溶性有机溶剂，如甲醇或乙醇和根据情形要求的表面活性剂。在采用碱显影剂溶液进行显影步骤后，基质通常用水洗涤。

### 最佳实施例

以下，通过实施例和参考实施例进一步详细说明本发明，但是，它们并不构成对本发明的限制。

#### 实施例 1

#### 制备光致抗蚀剂组合物

抗蚀剂溶液这样制备：采用0.567g的三氟甲磺酸三苯基铯、3.0g的双环己基磺酰基重氮甲烷、7.9g的0.1mmol/g乙酸三苯基铯(TPSA)的丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)溶液和0.06g的

Megafac(由 Dainippon Ink 和 chemicals Corporation 生产的表面活性剂：用于改善在涂敷抗蚀剂后的成膜性和用于改善对基质的亲和性)/100g 的聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-对羟基苯乙烯]，采用 PGMEA 调节固体组份的含量至 15.5wt%。

#### 形成抗蚀剂图像

将上述抗蚀剂溶液旋涂至半导体基质上，在直热板上于 90 °C 下烘烤 60 秒，形成 0.690 $\mu$ m 厚的抗蚀剂涂层。采用 248.4nm KrF 受激准分子激光通过屏蔽剂对这种抗蚀剂涂层进行选择曝光，在直热板上于 110 °C 下后曝光烘烤(PEB)90 秒，然后，在碱性显影剂溶液[2.38wt% 四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液]中进行桨式显影 60 秒，在硅片上获得一种正性的线与空间(line-and-space)图案。

在扫描电子显微镜下观察正性图案的线宽度和截面积轮廓，结果表明，图案为 0.18 $\mu$ m 或低于 0.18 $\mu$ m，具有优良的图案轮廓，在曝光量为 24mJ/cm<sup>2</sup> 时无驻波。

#### 比较实施例 1

##### 制备光致抗蚀剂组合物

抗蚀剂溶液这样制备：采用 1.550g 的三氟甲磺酸三苯基铈、18.0g 的 0.1mmol/g 乙酸三苯基铈(TPSA)溶液和 0.06g 的 Megafac/100g 的聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-对羟基苯乙烯]，并采用 PGMEA 调节固体组份的含量至 15.5wt%。

以与实施例 1 相同的方式，在扫描电子显微镜下观察正性图案的线宽度和截面积轮廓，结果表明，在曝光量为 36 mJ/cm<sup>2</sup> 时形成 0.20 $\mu$ m 或低于 0.20 $\mu$ m 的图案，但观察到严重的驻波。

## 实施例 2

### 制备光致抗蚀剂组合物

以与实施例 1 相同的方式，只是采用 3.0g 的双环己基磺酰基重氮甲烷代替 3.0g 的双环己基磺酰基重氮甲烷，制得抗蚀剂溶液。

以与实施例 1 相同的方式，在扫描电子显微镜下观察正性图案的线宽度和截面积轮廓，结果表明，在曝光量为  $38 \text{ mJ/cm}^2$  时形成具有优良图案轮廓且无驻波的  $0.18\mu\text{m}$  或低于  $0.18\mu\text{m}$  的图案。在此情形下，在分隔图案区域中线宽和在密集图案区域中线宽间的差别为  $0.02\mu\text{m}$ 。

## 比较实施例 2

### 制备光致抗蚀剂组合物

抗蚀剂溶液这样制备：采用 5.0g 的双环己基磺酰基重氮甲烷、4.0g 的  $0.1\text{mmol/g}$  乙酸三苯基铈(TPSA)的 PGMEA 溶液和 0.06g 的 Megafac/100g 的聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-对羟基苯乙烯]，采用 PGMEA 调节固体组份的含量至 15.5wt%。

以与实施例 1 相同的方式，在扫描电子显微镜下观察正性图案的线宽度和截面积轮廓，结果表明，在曝光量为  $18\text{mJ/cm}^2$  时形成具有优良图案轮廓且无驻波的  $0.20\mu\text{m}$  或低于  $0.20\mu\text{m}$  的图案，但是，在分隔图案区域中线宽和在密集图案区域中线宽间的差别为  $0.09\mu\text{m}$ 。

## 实施例 3

### 制备光致抗蚀剂组合物

抗蚀剂溶液这样制备：采用 1.0g 的三氟甲磺酸三苯基铈、3.0g 的双环己基磺酰基重氮甲烷、3.0g 的双环己基磺酰基甲烷、



7.9g 的 0.1mmol/g 乙酸三苯基铈(TPSA)的 PGMEA 溶液和 0.06g 的 Megafac/100g 的聚[对-丁氧基羧氧基甲基苯乙烯-共-对羟基苯乙烯], 采用 PGMEA 调节固体组份的含量至 15.5wt%。

以与实施例 1 相同的方式, 在扫描电子显微镜下观察正性图案的线宽度和截面积轮廓, 结果表明, 在曝光量为  $30\text{mJ}/\text{cm}^2$  时形成具有优良图案轮廓且无驻波的  $0.18\mu\text{m}$  或低于  $0.18\mu\text{m}$  的图案。

#### 实施例 4

##### 制备光致抗蚀剂组合物

抗蚀剂溶液这样制备: 采用 0.567g 的三氟甲磺酸三苯基铈、1.0g 的双环己基磺酰基重氮甲烷、0.5g 的焦枞酚三三氟甲磺酸酯、7.9g 的 0.1mmol/g 乙酸三苯基铈(TPSA)的 PGMEA 溶液和 0.06g 的 Megafac/100g 的聚[对-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-对羟基苯乙烯], 采用 PGMEA 调节固体组份的含量至 15.5wt%。

以与实施例 1 相同的方式, 在扫描电子显微镜下观察正性图案的线宽度和截面积轮廓, 结果表明, 在曝光量为  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$  时形成具有优良图案轮廓且无驻波的  $0.18\mu\text{m}$  或低于  $0.18\mu\text{m}$  的图案。

##### 本发明的优点

如上所述, 本发明的化学增强的抗蚀剂组合物显示出高敏感性、高分辨率、优异的加工适应性和优异的加工稳定性, 可形成无 T 形顶轮廓的优良抗蚀剂图案, 该图案显示出在分隔图案区域中线宽和在密集图案区域中线宽间不存在差异, 并且所述图案没有驻波。

工业实用性

本发明的化学增强的抗蚀剂组合物可作为用于生产集成电路元件或进行精细加工的辐射敏感性抗蚀剂材料。